

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 9 - 3 0 4 9 2 3

(43) 公開日 平成9年(1997)11月28日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/004	5 0 1	G 0 3 F	7/004 5 0 1
H 0 1 J	9/02		H 0 1 J	9/02 F

審査請求 未請求 請求項の数 1 3 O L (全 1 1 頁)

(21) 出願番号 特願平8-116375

(22) 出願日 平成8年(1996)5月10日

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 井口 雄一郎

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 正木 孝樹

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 平本 叔

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(54) 【発明の名称】 感光性ペースト

(57) 【要約】

【課題】 高精度のパターン加工を可能にする感光性ペーストを提供する。

【解決手段】 導電性金属と感光性化合物を含む有機成分と可視光感光型の重合開始剤を必須成分とする感光性ペースト。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】感光性化合物を含む有機成分と導電性金属と可視光感光型の重合開始剤を必須成分とする感光性ペースト。

【請求項 2】各成分の含有量が次に示す量であることを特徴とする請求項 1 の感光性ペースト。

導電性金属微粒子 : 60~95 重量部

感光性化合物を含む有機成分 : 5~40 重量部

可視光感光型重合開始剤 : 0.05~5 重量部

【請求項 3】感光性化合物を含む有機成分と導電性金属と可視光感光型の重合開始剤とガラスフリットを必須成分とする感光性ペーストであり、各成分の含有量が次に示す量であることを特徴とする請求項 1 の感光性ペースト。

導電性金属微粒子 : 60~95 重量部

感光性化合物を含む有機成分 : 5~40 重量部

可視光感光型重合開始剤 : 0.05~5 重量部

ガラスフリット : 1~10 重量部

【請求項 4】可視光の波長が 400~900 nm であることを特徴する請求項 1 の感光性ペースト。

【請求項 5】有機成分中に、分子内にカルボキシル基を含有する重量平均分子量 500~10 万のオリゴマーもしくはポリマーを 10~90 重量%含むことを特徴とする請求項 1 の感光性ペースト。

【請求項 6】有機成分中に、分子内に不飽和二重結合を有する重量平均分子量 500~10 万のオリゴマーもしくはポリマーを 10~90 重量%含むことを特徴とする請求項 1 の感光性ペースト。

【請求項 7】有機成分中に、分子内にカルボキシル基と不飽和二重結合を含有する重量平均分子量 500~10 万のオリゴマーもしくはポリマーを 10~90 重量%含むことを特徴とする請求項 1 の感光性ペースト。

【請求項 8】有機成分中に、有機染料を 0.05~5 重量%含有することを特徴とする請求項 1 の感光性ペースト。

【請求項 9】導電性金属として、銀、金、パラジウム、ニッケル、タングステン、銅、アルミニウム、白金のうち少なくとも 1 種を含有し、これら金属の含有量が合計で 80 重量%以上であることを特徴とする請求項 1 の感光性ペースト。

【請求項 10】ガラスフリットとして、熱軟化温度が 350~600℃のガラス微粒子を用いることを特徴とする請求項 3 の感光性ペースト。

【請求項 11】ガラスフリットとして、酸化ビスマス、酸化鉛、酸化リチウム、酸化ナトリウム、酸化カリウムのうち少なくとも 1 種類を含有し、その含有率の合計が 5~60 重量%のガラス微粒子を用いることを特徴とする請求項 3 の感光性ペースト。

【請求項 12】ガラスフリットとして、酸化ビスマスを含有し、その含有率が 20~60 重量%のガラス微粒子

を用いることを特徴とする請求項 3 の感光性ペースト。

【請求項 13】プラズマディスプレイのパターン形成に用いることを特徴とする請求項 1 の感光性ペースト。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は新規な感光性ペーストに関する。本発明の感光性ペーストは、プラズマディスプレイ、プラズマアドレス液晶ディスプレイをはじめとする各種のディスプレイ、回路材料等のパターン加工に用いられる。

【0002】

【従来の技術】ディスプレイや回路材料の分野において、高精細化・高密度化が急速に進展し、電極や配線を高精度に形成する技術に対する要求が高まっている。

【0003】プラズマディスプレイは、液晶パネルに比べて高速の表示が可能であり、かつ大型化が容易であることから、OA 機器および情報表示装置などの分野に浸透している。また、高品位テレビジョンの分野などでの進展が非常に期待されている。

【0004】このような用途の拡大にともなって、PDP は微細で多数の表示セルを有するカラー PDP が注目されている。PDP は、前面ガラス基板と背面ガラス基板との間に備えられた放電空間内で対抗する電極間にプラズマ放電を生じさせ、上記放電空間内に封入されているガスから発光させることにより表示を行うものである。

【0005】この場合、ガラス基板上の電極は、複数本の線状電極を平行に配置されており、互いの電極が僅かな間隙を介して対抗し、かつ互いの線状電極が交差する方向を向くように重ね合わせて構成される。上記の電極は、通常スクリーン印刷法で、ガラス基板上に銀ペーストなどを印刷した後焼成して形成される。

【0006】しかしながら、スクリーン印刷法ではマスクパターン精度、スクイーズ硬さ、印刷速度、分散性などの最適化を図っても電極パターンの幅を 100 μm 以下に細くすることが困難で、ファインパターン化には限界があった。

【0007】また、スクリーン印刷による方法では、印刷マスクの精度は、マスク製版の精度に依存するので印刷マスクが大きくなるとマスクパターンの寸法誤差が大きくなってしまふ。このため 20 インチ以上の大面積の PDP の場合に、高精細の PDP 作製がますます技術的に困難となっている。

【0008】これらスクリーン印刷の欠点を改良する方法として、特開平 1-206538 号公報、特開平 1-296534 号公報および特開昭 63-205255 号公報に記載されているように絶縁ペーストを焼成後、導電ペーストを印刷し、焼成して電極形状の改良を図ったもの、アノードの電極形成にフォトリソグラフィ技術を用いたものおよびフォトレジストを用いてフォトリソグ

ラフィ技術による導電ペーストが提案されているが、微細パターン形成に加えて低抵抗と大型化を同時に満足する技術としては、十分ではなかった。

【0009】また、携帯電話などのノイズフィルター、ファクシミリヘッドに用いられるグレーズ基板などの分野においても、高精度に配線パターンを形成する必要が高まっているが、スクリーン印刷によるパターン形成には精度的に限界があり、新規なパターン形成技術の構築が望まれている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、高精度にパターン形成可能な材料として、感光性成分を含む有機物と導電性金属微粒子からなる感光性ペーストについて鋭意検討した。

【0011】その結果、ペーストを塗布した後、露光する際にフォトマスクを用いて露光する方法では、大型化した場合はフォトマスクの変形によって精度低下する場合があります、また、多種多様なパターン形成が必要になった場合に、多くの種類のフォトマスクを必要とするという欠点があった。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記課題は、感光性化合物を含む有機成分と導電性金属と可視光感光型の重合開始剤を必須成分とする感光性ペーストによって解決される。

【0013】本発明の感光性ペーストは、アルゴンイオンレーザーなどの可視光レーザーの波長に感光して、高精度のパターンを形成できるため、フォトマスクを使用しないフォトリソグラフィー、つまり、描画露光が可能になる利点がある。この場合は、大型化による精度低下が少ないことやフォトマスクに起因する不良の発生を防止できる。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の感光性ペーストとは、導電性金属微粒子と感光性の化合物を含む有機成分からなり、感光性の有機成分によるフォトリソグラフィーを用いたパターン形成後に焼成を行って、導電性金属のパターンを作成するものである。本発明では、この感光性ペースト中に可視光感光型の重合開始剤を添加することによって、可視光による露光、特に、レーザー光による露光が可能になり、簡便に高精度のパターン加工が可能になる。

【0015】ペースト中の導電性金属微粒子の含有率は60～95重量%、さらには、70～95重量%であることが焼成時の収縮率が小さく、焼成による形状変化が小さくなり好ましい。さらには、各成分の含有量が次に示す量であることが好ましい。

【0016】

導電性金属微粒子 : 60～95重量部
感光性化合物を含む有機成分 : 5～40重量部

可視光感光型重合開始剤 : 0.05～5重量部
本発明において使用される有機成分とは、感光性の有機物を含むペースト中の有機成分（ペーストから無機成分を除いた部分）のことである。

【0017】本発明に用いる感光性ペーストに関しては、感光性成分の含有率が有機成分中の10重量%以上、さらには、30重量%以上であることが光に対する感度の点で好ましい。

【0018】有機成分は、感光性モノマー、感光性オリゴマー、感光性ポリマーのうち少なくとも1種類から選ばれる感光性成分を含有し、さらに必要に応じて、バインダー、光重合開始剤、紫外線吸収剤、増感剤、増感助剤、重合禁止剤、可塑剤、増粘剤、有機溶媒、酸化防止剤、分散剤、有機あるいは無機の沈殿防止剤やレベリング剤などの添加剤成分を加えることも行われる。

【0019】本発明においては、可視光に感光する重合開始剤を必須成分として含有する。可視光に感光可能な重合開始剤としては、一般的な可視光重合開始剤を用いることができる。近紫外に吸収を持つ陽イオン染料とボーレート陰イオンとの錯体、近赤外増感色素で増感されたハロゲン化銀と還元剤との組み合わせたもの、チタノセン、鉄アレーン錯体、有機過氧化物、ヘキサアリアルビミダゾール、N-フェニルグリシン、ジアリールヨウドニウム塩等のラジカル発生剤の少なくとも1種と、更に必要に応じて、3-置換クマリン、シアニン色素、メロシアニン色素、チアゾール系色素、ピリリウム系色素等の増感色素を用いることができ、(株)シーエムシー社版の機能材料1986年10月号p. 56～59に示されている重合開始剤や特開平3-111402号公報、特開平3-179003号公報、特開平3-80251号公報、特開平7-114176号公報、特開平6-67414号公報、特開平6-67425号公報に示される重合開始剤等を用いることができる。

【0020】感光性成分としては、光不溶化型のものと光可溶化型のものがあり、光不溶化型のものとして、

(A) 分子内に不飽和基などを1つ以上有する官能性のモノマー、オリゴマー、ポリマーを含有するもの

(B) 芳香族ジアゾ化合物、芳香族アジド化合物、有機ハロゲン化合物などの感光性化合物を含有するもの

(C) ジアゾ系アミンとホルムアルデヒドとの縮合物などいわゆるジアゾ樹脂といわれるもの等がある。

【0021】また、光可溶型のものとしては、

(D) ジアゾ化合物の無機塩や有機酸とのコンプレックス、キノンジアゾ類を含有するもの

(E) キノンジアゾ類を適当なポリマーバインダーと結合させた、例えばフェノール、ノボラック樹脂のナフトキノン-1, 2-ジアジド-5-スルホン酸エステル等がある。

【0022】本発明において用いる感光性成分は、上記のすべてのものを用いることができる。感光性ペースト

として、無機微粒子と混合して簡便に用いることができる感光性成分は、(A)のものが好ましい。

【0023】感光性モノマーとしては、炭素-炭素不飽和結合を含有する化合物で、その具体的な例として、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*sec*-ブチルアクリレート、*sec*-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、*tert*-ブチルアクリレート、*n*-ペンチルアクリレート、アリルアクリレート、ベンジルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、ブトキシトリエチレングリコールアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、グリセロールアクリレート、グリシジルアクリレート、ヘプタデカフロロデシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、イソボニルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、イソデキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、メトキシエチレングリコールアクリレート、メトキシジエチレングリコールアクリレート、オクタフロロペンチルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ステアシルアクリレート、トリフロロエチルアクリレート、アリル化シクロヘキシルジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、グリセロールジアクリレート、メトキシ化シクロヘキシルジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、トリグリセロールジアクリレート、トリメチロールプロパンtriaアクリレート、アクリルアミド、アミノエチルアクリレート、フェニルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ベンジルアクリレート、1-ナフチルアクリレート、2-ナフチルアクリレート、ビスフェノールAジアクリレート、ビスフェノールA-エチレンオキサイド付加物のジアクリレート、ビスフェノールA-プロピレンオキサイド付加物のジアクリレート、チオフェノールアクリレート、ベンジルメルカプタンアクリレート、また、これらの芳香環の水素原子のうち、1~5個を塩素または臭素原子に置換したモノマー、もしくは、スチレン、*p*-メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、塩素化スチレン、臭素化スチレン、 α -メチルスチレン、塩素化 α -メチルスチレン、臭素化 α -メチルスチレン、クロロ

メチルスチレン、ヒドロキシメチルスチレン、カルボシキメチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、ビニルカルバゾール、および、上記化合物の分子内のアクリレートを一部もしくはすべてをメタクリレートに変えたもの、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、1-ビニル-2-ピロリドンなどが挙げられる。本発明ではこれらを1種または2種以上使用することができる。

【0024】これら以外に、不飽和カルボン酸等の不飽和酸を加えることによって、感光後の現像性を向上することができる。不飽和カルボン酸の具体的な例としては、アクリル酸、メタアクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、ビニル酢酸、またはこれらの酸無水物などがあげられる。

【0025】バインダーとしては、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、メタクリル酸エステル重合体、アクリル酸エステル重合体、アクリル酸エステル-メタクリル酸エステル共重合体、 α -メチルスチレン重合体、ブチルメタクリレート樹脂などがあげられる。

【0026】また、前述の炭素-炭素二重結合を有する化合物のうち少なくとも1種類を重合して得られたオリゴマーやポリマーを用いることができる。

【0027】重合する際に、これらのモノマーの含有率が10重量%以上、さらに好ましくは35重量%以上になるように、他の感光性のモノマーと共重合することができる。

【0028】共重合するモノマーとしては、不飽和カルボン酸等の不飽和酸を共重合することによって、感光後の現像性を向上することができる。不飽和カルボン酸の具体的な例としては、アクリル酸、メタアクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、ビニル酢酸、またはこれらの酸無水物などがあげられる。

【0029】こうして得られた側鎖にカルボキシル基等の酸性基を有するポリマーもしくはオリゴマーの酸価(AV)は50~180、さらには70~140の範囲が好ましい。酸価が50未満であると、現像許容幅が狭くなる。また、酸価が180を越えると未露光部の現像液に対する溶解性が低下するようになるため現像液濃度を濃くすると露光部まで剥がれが発生し、高精細なパターンが得られにくい。

【0030】以上示した、ポリマーもしくはオリゴマーに対して、光反応性基を側鎖または分子末端に付加させることによって、感光性を持つ感光性ポリマーや感光性オリゴマーとして用いることができる。

【0031】好ましい光反応性基は、エチレン性不飽和基を有するものである。エチレン性不飽和基としては、ビニル基、アリル基、アクリル基、メタクリル基などがあげられる。

【0032】このような側鎖をオリゴマーやポリマーに付加させる方法は、ポリマー中のメルカプト基、アミノ

基、水酸基やカルボキシル基に対して、グリシジル基やイソシアネート基を有するエチレン性不飽和化合物やアクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドまたはアリルクロライドを付加反応させて作る方法がある。

【0033】グリシジル基を有するエチレン性不飽和化合物としては、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アリルグリシジルーエーテル、エチルアクリル酸グリシジル、クロトニルグリシジルーエーテル、クロトン酸グリシジルーエーテル、イソクロトン酸グリシジルーエーテルなどがあげられる。

【0034】イソシアネート基を有するエチレン性不飽和化合物としては、(メタ)アクリロイルイソシアネート、(メタ)アクリロイルエチルイソシアネート等がある。

【0035】また、グリシジル基やイソシアネート基を有するエチレン性不飽和化合物やアクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドまたはアリルクロライドは、ポリマー中のメルカプト基、アミノ基、水酸基やカルボキシル基に対して0.05～1モル当量付加させることが好ましい。

【0036】光重合開始剤として、前記の可視光に感光可能な重合開始剤とともに、一般的な光重合開始剤を併用することができる。

【0037】光重合開始剤の具体的な例として、ベンゾフェノン、*o*-ベンゾイル安息香酸メチル、4,4-ビス(ジメチルアミン)ベンゾフェノン、4,4-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4-ジクロロベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4-メチルジフェニルケトン、ジベンジルケトン、フルオレノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニル-2-フェニルアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、*p*-*t*-ブチルジクロロアセトフェノン、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、ベンジル、ベンジルジメチルケタノール、ベンジルメトキシエチルアセタール、ベンゾイン、ベンゾインメチルーエーテル、ベンゾインブチルーエーテル、アントラキノン、2-*t*-ブチルアントラキノン、2-アミルアントラキノン、 β -クロルアントラキノン、アントロン、ベンズアントロン、ジベンゾスベロン、メチレンアントロン、4-アジドベンザルアセトフェノン、2,6-ビス(*p*-アジドベンジリデン)シクロヘキサノン、2,6-ビス(*p*-アジドベンジリデン)-4-メチルシクロヘキサノン、2-フェニル-1,2-ブタジオン-2-(*o*-メトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-プロパノ-2-(*o*-エトキシカルボニル)オキシム、1,3-ジフェニル-プロパントリオ-2-(*o*-エトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-3-エトキシ-プロパントリオ-2-(*o*-ベンゾイル)オキ

シム、ミヒラーケトン、2-メチル-4-(メチルチオ)フェニル-2-モルフォリノ-1-プロパノン、ナフタレンスルホニルクロライド、キノリンスルホニルクロライド、*N*-フェニルチオアクリドン、4,4-アゾビスイソブチロニトリル、ジフェニルジスルフィド、ベンズチアゾールジスルフィド、トリフェニルホルフィン、カンファーキノ、四臭素化炭素、トリプロモフェニルスルホン、過酸化ベンゾインおよびエオシン、メチレンブルーなどの光還元性の色素とアスコルビン酸、トリエタノールアミンなどの還元剤の組合せなどがあげられる。本発明ではこれらを1種または2種以上使用することができる。光重合開始剤は、感光性成分に対し、0.05～10重量%の範囲で添加され、より好ましくは、0.1～5重量%である。重合開始剤の量が少なすぎると、光感度が不良となり、光重合開始剤の量が多すぎれば、露光部の残存率が小さくなりすぎるおそれがある。

【0038】紫外線吸収剤を添加することも有効である。紫外線吸収効果の高い化合物を添加することによって高アスペクト比、高精細、高解像度が得られる。紫外線吸収剤としては有機系染料からなるもの、中でも350～450nmの波長範囲で高UV吸収係数を有する有機系染料が好ましく用いられる。具体的には、アゾ系染料、アミノケトン系染料、キサンテン系染料、キノリン系染料、アミノケトン系染料、アントラキノン系、ベンゾフェノン系、ジフェニルシアノアクリレート系、トリアジン系、*p*-アミノ安息香酸系染料などが使用できる。有機系染料は吸光剤として添加した場合にも、焼成後の絶縁膜中に残存しないで吸光剤による絶縁膜特性の低下を少なくできるので好ましい。これらの中でもアゾ系およびベンゾフェノン系染料が好ましい。有機染料の添加量は0.05～5重量部が好ましい。0.05重量%以下では紫外線吸光剤の添加効果が減少し、5重量%を越えると焼成後の絶縁膜特性が低下するので好ましくない。より好ましくは0.05～1重量%である。有機顔料からなる紫外線吸光剤の添加方法の一例を上げると、有機顔料を予め有機溶媒に溶解した溶液を作製し、それをペースト作製時に混練する方法以外に、該有機溶媒中に無機微粒子を混合後、乾燥する方法があげられる。この方法によって無機微粒子の個々の粒子表面に有機の膜をコートしたいわゆるカプセル状の微粒子が作製できる。

【0039】本発明において、無機微粒子に含まれるPb、Fe、Cd、Mn、Co、Mgなどの金属および酸化物がペースト中に含有する感光性成分と反応してペーストが短時間でゲル化し、塗布できなくなる場合がある。このような反応を防止するために安定化剤を添加してゲル化を防止することが好ましい。用いる安定化剤としては、トリアゾール化合物が好ましく用いられる。トリアゾール化合物としては、ベンゾトリアゾール誘導体

が好ましく用いられる。この中でも特にベンゾトリアゾールが有効に作用する。本発明において使用されるベンゾトリアゾールによる無機微粒子の表面処理の一例を上げると、無機微粒子に対して所定の量のベンゾトリアゾールを酢酸メチル、酢酸エチル、エチルアルコール、メチルアルコールなどの有機溶媒に溶解した後、これら微粒子が十分に浸すことができるように溶液中に1~24時間浸漬する。浸漬後、好ましくは20~30℃下で自然乾燥して溶媒を蒸発させてトリアゾール処理を行った微粒子を作製する。使用される安定化剤の割合（安定化剤/無機微粒子）は0.05~5重量%が好ましい。

【0040】増感剤は、感度を向上させるために添加される。増感剤の具体例としては、2,4-ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2,3-ビス(4-ジエチルアミノベンザル)シクロペンタノン、2,6-ビス(4-ジメチルアミノベンザル)シクロヘキサノン、2,6-ビス(4-ジメチルアミノベンザル)-4-メチルシクロヘキサノン、ミヒラーケトン、4,4-ビス(ジエチルアミノ)-ベンゾフェノン、4,4-ビス(ジメチルアミノ)カルコン、4,4-ビス(ジエチルアミノ)カルコン、p-ジメチルアミノシンナミリデンインダノン、p-ジメチルアミノベンジリデンインダノン、2-(p-ジメチルアミノフェニルビニレン)-イソナフトチアゾール、1,3-ビス(4-ジメチルアミノベンザル)アセトン、1,3-カルボニル-ビス(4-ジエチルアミノベンザル)アセトン、3,3-カルボニル-ビス(7-ジエチルアミノクマリン)、N-フェニル-N-エチルエタノールアミン、N-フェニルエタノールアミン、N-トリルジエタノールアミン、N-フェニルエタノールアミン、ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、ジエチルアミノ安息香酸イソアミル、3-フェニル-5-ベンゾイルチオテトラゾール、1-フェニル-5-エトキシカルボニルチオテトラゾールなどがあげられる。本発明ではこれらを1種または2種以上使用することができる。なお、増感剤の中には光重合開始剤としても使用できるものがある。増感剤を本発明の感光性ペーストに添加する場合、その添加量は感光性成分に対して通常0.05~10重量%、より好ましくは0.1~10重量%である。増感剤の量が少なすぎれば光感度を向上させる効果が発揮されず、増感剤の量が多すぎれば露光部の残存率が小さくなりすぎるおそれがある。

【0041】重合禁止剤は、保存時の熱安定性を向上させるために添加される。重合禁止剤の具体的な例としては、ヒドロキノン、ヒドロキノンのモノエステル化物、N-ニトロソジフェニルアミン、フェノチアジン、p-tert-ブチルカテコール、N-フェニルナフチルアミン、2,6-ジ-tert-ブチル-p-メチルフェノール、クロラニール、ピロガロールなどが挙げられる。重合禁止剤を添加する場合、その添加量は、感光性ペースト中に、

通常、0.001~1重量%である。

【0042】可塑剤の具体的な例としては、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ポリエチレングリコール、グリセリンなどがあげられる。

【0043】酸化防止剤は、保存時におけるアクリル系共重合体の酸化を防ぐために添加される。酸化防止剤の具体的な例として2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール、2,6-ジ-tert-4-エチルフェノール、2,2-メチレン-ビス-(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2-メチレン-ビス-(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4-ビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、1,1,3-トリス-(2-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、1,1,3-トリス-(2-メチル-4-ヒドロキシ-tert-ブチルフェニル)ブタン、ビス[3,3-ビス-(4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェニル)ブチリックアシッド]グリコールエステル、ジラウリルチオジプロピオナート、トリフェニルホスファイトなどが挙げられる。酸化防止剤を添加する場合、その添加量は通常、添加量は、ペースト中に、通常、0.001~1重量%である。

【0044】本発明の感光性ペーストには、溶液の粘度を調整したい場合、有機溶媒を加えてもよい。このとき使用される有機溶媒としては、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルエチルケトン、ジオキサン、アセトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、テトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、γ-ブチロラクトン、プロモベンゼン、クロロベンゼン、ジプロモベンゼン、ジクロロベンゼン、プロモ安息香酸、クロロ安息香酸などやこれらのうちの1種以上を含有する有機溶媒混合物が用いられる。

【0045】本発明において使用される導電性金属とは、導電性を有する金属の単体、合金、あるいは混合物であり、好ましくは銀、金、パラジウム、ニッケル、タングステン、銅、アルミニウムおよび白金の群から選ばれる少なくとも1種を含むもので、ガラス基板上に600℃以下の温度で焼き付けできる低抵抗の導電性金属微粒子が好ましく使用される。混合粉末の例としては、例えばAg(80~98)-Pd(20~2)、Ag(90~98)-Pd(10~2)-Pt(2~10)、Ag(85~98)-Pt(15~2)(以上()内は重量%を表わす)などの2元系や3元系の混合金属粉末等を用いることができる。

【0046】また、プラズマディスプレイの前面基板に用いる場合、電極を黒色化することによって、ディスプレイのコントラストを向上することができる。

【0047】そのための方法として、銀-ニッケルの合金、もしくは、銀粉末とニッケル粉末の併用による黒色化が有効である。この場合、抵抗値の点から、銀の含有

量が70重量%以上であることが好ましい。

【0048】また、ガラス基板上に600℃以下の温度で焼き付けるために、銀を70～100重量%の範囲で含む事が好ましい。

【0049】本発明には、ガラス基板との密着力を高めるために、ガラスフリットを用いることができる。用いるガラスフリットとしては、焼成する温度以下の熱軟化温度(Ts点)を有するガラス成分を持つものが好ましい。

【0050】プラズマディスプレイなどのガラス基板状への焼き付けを行う場合は、ガラス成分のガラス転移温度(Tg)およびガラス軟化点(Ts)は低いほうが好ましくそれぞれ300～500℃、350～450℃であるのが良い。より好ましくはTgが350～450℃であるのが良い。Tgが300℃以下になると、ポリマーバインダーやモノマーなどの有機成分が蒸発する前に焼結が始まるので好ましくない。

【0051】酸化ビスマス、酸化鉛、酸化リチウム、酸化ナトリウム、酸化カリウムのうち少なくとも1種類を5～60重量%含むガラス微粒子を用いることによって、ガラス基板上にパターン加工できる温度特性を有するガラスペーストを得ることができる。50重量%を越えるとガラスの耐熱温度が低くなり過ぎてガラス基板上への焼き付けが難しくなる。特に、酸化ビスマスを20～60重量%含有するガラスを用いることは、ペーストのポットライフが長いなどの利点がある。

【0052】20重量%未満の場合は、導電ペーストをガラス基板上に焼き付けする時に、ガラス転移点や軟化点を制御するのに十分でなく、基板に対する接着強度を高めるのに効果が少ない。また、60重量%より多くなるとガラスフリットの軟化点が低くなり過ぎてペースト中のバインダーが蒸発する前にガラスフリットが熔融する。このためペーストの脱バインダ性が悪くなり、導体膜の焼結性が低下し、また基板との接着強度が低下する。

【0053】さらに、酸化物換算表記で、

酸化ビスマス 20～60重量部

酸化珪素 3～60重量部

酸化ホウ素 3～60重量部

の組成範囲からなるビスマス含有ホウ珪酸ガラスを用いることによって、電極を500～600℃でガラス基板上に強固に焼き付けできる。

【0054】酸化珪素は3～60重量%の範囲で配合することが好ましく、3重量%未満の場合は基板上に焼き付けたときの接着強度の低下やガラス成分の安定性が低下する。また60重量%より多くなると耐熱温度が増加し、600℃以下でガラス基板上に焼き付けが難しくなる。

【0055】酸化ホウ素は3～60重量%の範囲で配合することが好ましい。酸化ホウ素は電極の電気絶縁性、

強度、熱膨張係数などの電気、機械および熱的特性を損なうことのないように焼付け温度を500～600℃の範囲に制御するために配合される。3重量%未満では密着強度が低下し、また60重量%を越えるとガラス成分の安定性が低下する。

【0056】また、ガラス成分中に酸化アルミニウム、酸化バリウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ジルコニウムなどを含有することによって熱膨張係数、ガラス軟化点、ガラス転移点、絶縁抵抗を制御できるが、その量は15重量%未満であることが好ましい。

【0057】電極中のガラス成分含有量としては、1～10重量%であることが好ましい。より好ましくは1～5重量%である。PDPの電極の低抵抗化を図るにはガラス成分の量が低いほうが好ましい。ガラスフリットは電気絶縁性であるので、含有量が10重量%を越えると電極の抵抗が増大するので好ましくない。1重量%以下では、電極膜とガラス基板との強固な接着強度が得られにくい。さらには、各成分の含有量が次に示す量であることが好ましい。

【0058】

導電性金属微粒子 : 60～95重量部

感光性化合物を含む有機成分 : 5～40重量部

可視光感光型重合開始剤 : 0.05～5重量部

ガラスフリット : 1～10重量部

本発明の感光性ペースト中に、黒色化するための金属や金属酸化物を添加することによって、焼成後のパターンを黒色化することができる。

【0059】この際に用いる黒色の金属、金属酸化物としては、Cr、Fe、Co、Mn、Cu、もしくは、これらの酸化物の内、少なくとも1種、好ましくは3種以上を含むことによって、黒色化が可能になる。特に、FeとMnの酸化物をそれぞれ0.5重量%以上含有することによって、より黒色パターンを形成できる。

【0060】本発明のPDPに用いるガラス基板は、一般的なものであれば特に限定はないが、通常のソーダガラス、ホウ珪酸ガラス系の低アルカリガラスや無アルカリガラス、高歪み点フロートガラス(旭硝子社製”PD-200”など)等を用いることができる。

【0061】また、本発明の電極は、放電機構を有する表示装置全般に用いることができ、交流型プラズマディスプレイ、直流型プラズマディスプレイ、および、プラズマ放電と液晶表示を組み合わせたプラズマアドレス液晶ディスプレイの放電部分の電極形成に用いることができる。

【0062】次に、本発明の感光性ペーストの調整例を示す。ただし、本発明は、これらに限定されるものではない。導電性金属微粒子、紫外線吸光剤、感光性有機成分、可視光感光型重合開始剤、ガラスフリットおよび溶媒等の各種成分を所定の組成となるように調合した後、

3本ローラや混練機で均質に混合分散し作製する。

【0063】ペーストの粘度は増粘剤や有機溶媒、可塑剤および沈殿防止剤などの添加割合によって適宜調整されるが、その範囲は200~20万cps（センチ・ポイズ）である。例えばガラス基板への塗布をスクリーン印刷法以外にスピコート法で行う場合は、200~5000cpsが好ましい。スクリーン印刷法で1回塗布して膜厚10~20μmを得るには、1万~10万cpsが好ましい。

【0064】次に、感光性ペーストを用いてパターン加工を行う一例について説明するが、本発明はこれに限定されない。ガラス基板やセラミックスの基板、もしくは、ポリマー製フィルムの上に、感光性ペーストを全面塗布、もしくは部分的に塗布する。塗布方法としては、スクリーン印刷、バーコーター、ロールコーター、ダイコーター、ブレードコーター等一般的な方法を用いることができる。塗布厚みは、塗布回数、スクリーンのメッシュ、ペーストの粘度を選ぶことによって調整できる。

【0065】ここでペーストを基板上に塗布する場合、基板と塗布膜との密着性を高めるために基板の表面処理を行うことができる。表面処理液としてはシランカップリング剤、例えばビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、トリス（2-メトキシエトキシ）ビニルシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-（メタクリロキシプロピル）トリメトキシシラン、γ（2-アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシランなどあるいは有機金属例えば有機チタン、有機アルミニウム、有機ジルコニウムなどである。シランカップリング剤あるいは有機金属を有機溶媒例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコールなどで0.1~5%の濃度に希釈したものをを用いる。次にこの表面処理液をスピナーなどで基板上に均一に塗布した後に80~140℃で10~60分間乾燥することによって表面処理ができるまた、フィルム上に塗布した場合、フィルム上で乾燥を行った後、次の露光工程を行う場合と、ガラスやセラミックの基板上に張り付けた後、露光工程を行う方法がある。

【0066】本発明の感光性ペーストをポリエステルフィルムなどの上に塗布することによって、回路材料やディスプレイに用いる感光性導電体シートを得ることができる。

【0067】塗布した後、露光装置を用いて露光を行う。露光は通常のフォトリソグラフィで行われるように、フォトマスクを用いてマスク露光する方法が一般的であるが、本発明の場合、フォトマスクを用いずに、可

視光レーザーなどを用いて直接描画露光する方法も好適に用いることができる。

【0068】この場合、光源としては、半導体レーザー、可視光レーザーなどを用いることができる。可視光レーザーとしては、アルゴンイオンレーザーなどを用いることができ、フォトマスクを用いないため、マスクに起因するトラブルを抑制することができる。

【0069】マスク露光する場合、用いるマスクは、感光性有機成分の種類によって、ネガ型もしくはポジ型のどちらかを選定する。露光装置としては、ステッパー露光機、プロキシミティ露光機等を用いることができる。

【0070】塗布した感光性ペースト表面に酸素遮蔽膜を設けることによって、パターン形状を向上することができる。酸素遮蔽膜の一例としては、PVAやセルロースなどの膜、あるいは、ポリエステルなどのフィルムが上げられる。

【0071】PVA膜の形成方法は濃度が0.5~5重量%の水溶液をスピナーなどの方法で基板上に均一に塗布した後に70~90℃で10~60分間乾燥することによって水分を蒸発させて行う。また水溶液中にアルコールを少量添加すると絶縁膜との塗れ性が良くなり蒸発が容易になるので好ましい。さらに好ましいPVAの溶液濃度は、1~3重量%である。この範囲にあると感度が一層向上する。PVA塗布によって感度が向上するのは次の理由が推定される。すなわち感光性成分が光反応する際に、空気中の酸素があると光硬化の感度を妨害すると考えられるが、PVAの膜があると余分な酸素を遮断できるので露光時に感度が向上するので好ましい。

【0072】ポリエステルやポリプロピレン、ポリエチレン等の透明なフィルムを用いる場合は、塗布後の感光性ペーストの上に、これらのフィルムを張り付けて用いる方法がある。

【0073】露光後、感光部分と非感光部分の現像液に対する溶解度差を利用して、現像を行なうが、この場合、浸漬法やスプレー法、ブラシ法で行なう。

【0074】用いる現像液は、感光性ペースト中の有機成分が溶解可能である有機溶媒を使用できる。また該有機溶媒にその溶解力が失われない範囲で水を添加してもよい。感光性ペースト中にカルボキシル基等の酸性基を持つ化合物が存在する場合、アルカリ水溶液で現像できる。アルカリ水溶液として水酸化ナトリウムや炭酸ナトリウム、水酸化カルシウム水溶液などのような金属アルカリ水溶液を使用できるが、有機アルカリ水溶液を用いた方が焼成時にアルカリ成分を除去しやすいので好ましい。

【0075】有機アルカリとしては、一般的なアミン化合物を用いることができる。具体的には、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキサイド、モノエタノールアミン、ジエタノールアミンなどが挙げられる。アルカリ水溶液の濃

度は通常0.01~10重量%、より好ましくは0.1~5重量%である。アルカリ濃度が低すぎれば可溶部が除去されずに、アルカリ濃度が高すぎれば、パターン部を剥離させ、また非可溶部を腐食させるおそれがあり良くない。また、現像時の現像温度は、20~50℃で行うことが工程管理上好ましい。

【0076】次に焼成炉にて焼成を行う。焼成雰囲気や、温度はペーストや基板の種類によって異なるが、空气中、窒素、水素等の雰囲気中で焼成する。焼成炉としては、バッチ式の焼成炉やベルト式の連続型焼成炉を用いることができる。焼成温度は400~1000℃で行う。ガラス基板上にパターン加工する場合は、520~610℃の温度で10~60分間保持して焼成を行う。

【0077】また、以上の塗布や露光、現像、焼成の各工程中に、乾燥、予備反応の目的で、50~300℃加熱工程を導入しても良い。

【0078】

【実施例】以下に、本発明を実施例を用いて、具体的に説明する。ただし、本発明はこれに限定はされない。なお、実施例、比較例中の濃度(%)は重量%である。

【0079】実施例は、導電性金属微粒子および感光性有機成分、可視光感光型重合開始剤からなる感光性ペーストを作成した。作成手順は、まず、有機成分の各成分を80℃に加熱しながら溶解し、その後、導電性金属微粒子を添加し、混練機で混練することによってペーストを作成した。粘度は溶媒量をによって調整した。溶媒量(γ-ブチラクトン)はペースト中に10~40%になるように調整した。

【0080】次に、30cm角のソーダガラス基板もしくは石英ガラス基板上に、スクリーン印刷法による塗布

した後、80℃で30分乾燥した(乾燥後膜厚は15μm)。

【0081】次に、488nm水冷アルゴンイオンレーザー(日本電気社製GLG3028)を用いて、走査露光を行った。パターンはピッチ300μm、線幅100μm、プラズマディスプレイにおけるストライプ状の電極パターン形成が可能になるように設定した。露光後、80℃で30分キュアを行った。その後、炭酸ナトリウムの1%水溶液に浸漬して、現像を行った。

【0082】さらに、得られたガラス基板を120℃で1時間乾燥した後、所定の温度で1時間焼成を行った。焼成により約20%程度の収縮が生じる。

【0083】焼成後の電極について、パターン形状、比抵抗、接着強度を測定した。パターン形状は走査電子顕微鏡(SEM)にて断面を観察して求めた。接着強度は粘着テープを電極面に張り付け、その剥離度合いで評価した。比抵抗は、10μm厚みの電極を形成後、シート抵抗を測定し、膜厚から計算で求めた。

【0084】実施例に示すペースト組成は露光工程時(乾燥工程後)の組成である。乾燥前の組成は、溶媒であるγ-ブチラクトンの量がペースト中に15%になっている以外は、表中の組成比である。

【0085】実施例1

表1に示す組成の感光性ペーストを用いて、パターン作成を行った。焼成は、560℃で行った。

【0086】実施例2

表1に示す組成の感光性ペーストを用いて、パターン作成を行った。焼成は、800℃で行った。

【0087】

【表1】

表 1

	実施例 1		実施例 2	
有機成分	23%		23%	
組 成				
感光性モノマー	TMPTA	22%	TMPTA	22%
感光性ポリマー	ポリマー1	43%	BMEXS-MA	9%
光重合開始剤	エリスロシン	9%	ポリマー1	35%
	IGC261	9%	エリスロシン	9%
	BMPS	4%	IGC261	9%
有機溶媒	γ -BL	13%	BMPS	3%
			γ -BL	13%
ガラスフリット	3%		3%	
組 成				
	SiO ₂	28%	SiO ₂	28%
	B ₂ O ₃	13%	B ₂ O ₃	13%
	Bi ₂ O ₃	45%	Bi ₂ O ₃	45%
	Al ₂ O ₃	3%	Al ₂ O ₃	3%
	BaO	3%	BaO	3%
	ZnO	3%	ZnO	3%
	ZrO ₂	5%	ZrO ₂	5%
	3.1 μ m		3.1 μ m	
導電性金属粉末	74%		77%	
組 成				
	Ag	100%	Ag	95%
			Pd	5%
平均粒子径	3.5 μ m		3.0 μ m	
パターン形状				
線 幅	30 μ m		30 μ m	
膜 厚	13 μ m		13 μ m	
密着性	剥離なし		剥離なし	
比抵抗値 (ρ g-cm)	3.9		5.1	

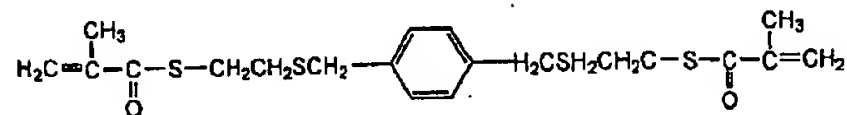
表中の略称に関して、次に示す。

【0088】 (ポリマー1の構造中の数字は、それぞれ
のモノマーの構成モル比を示す)

TMPTA : トリメチロールプロパントリアクリ*

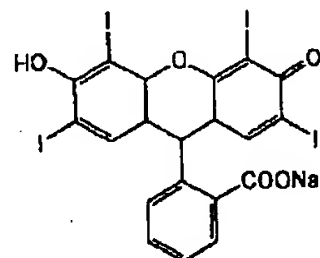
*レート

BMEXS-MA :
【化1】

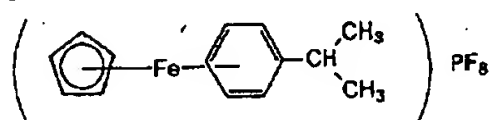


エリスロシン :

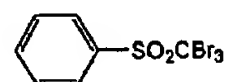
※ ※ 【化2】



IGC261 :
【化3】

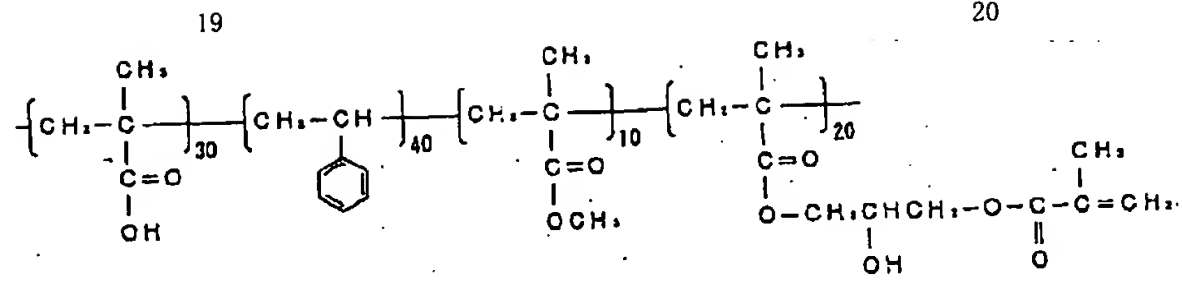


【化4】



BMPS :

γ -BL : γ -ブチロラクトン
ポリマー1 :
【化5】



【0089】

【発明の効果】本発明の感光性ペーストによって、電極や配線材料について、高精度のパターン加工が可能になる。これによって、ディスプレイの高精細化、回路の微

細化が可能になる。

【0090】特に、簡便に高精度のプラズマディスプレイパネルの電極を形成することができる。